

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2001-093719

(43) Date of publication of application : 06.04.2001

(51) Int.Cl.

H01F 1/34  
C01G 49/00  
C04B 35/26  
C04B 35/30  
C04B 35/36  
C04B 35/38  
H01F 1/00

(21) Application number : 11-264880

(71) Applicant : IGAMI HIDEO

KAWAMOTO HIROSHI

(22) Date of filing : 20.09.1999

(72) Inventor : IGAMI HIDEO

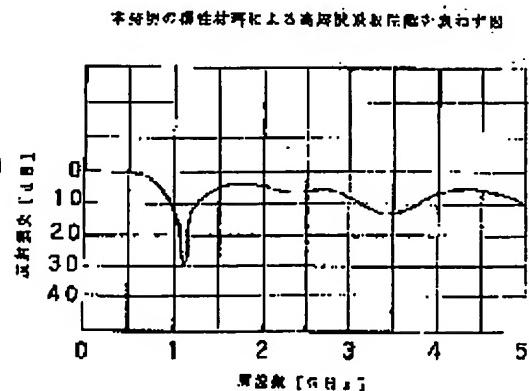
KAWAMOTO HIROSHI

## (54) PARTIAL CARBONIZED FERRITE AND METHOD FOR MANUFACTURING THEREOF

### (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To newly develop absorbent of ultrahigh frequency microwave which has not existed, and a high-level technique which converts dust containing a magnetic material of a steel manufacturing plant, which is generated in large quantities and is in trouble for dumping it and becomes a cause of environmental pollution, into a magnetic material of high-added value which is used widely in the electronic industry.

**SOLUTION:** In this manufacturing method, an oxide powder of various purity which forms a soft magnetic material is treated in a reducing atmosphere at a suitable temperature, together with material forming carbon fine grains, and texture in which glass fine grain carbon is uniformly dispersed in the magnetic material is formed. Thereby a new semiconductor and a manufacturing method are developed, so that new radio wave absorbent which has not existed, a new product of very low cost and a new means for preventing environment pollution are provided.



---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS****[Claim(s)]**

[Claim 1] The partial carbonization ferrite to which the oxide powder 95-99 [weight %] which forms the nature soft magnetic material of a ferrite by being sintered by 800-1100 [\*\*], and glassy carbon 1-5 [weight %] are characterized by constituting in homogeneity the organization where distributed sintering was carried out.

[Claim 2] The principal component of the quality of a magnetic matter which constitutes said nature soft magnetic material of a ferrite Zn ferrite ( $ZnO\text{-}Fe 2O_3$ ), Mn ferrite ( $MnO\text{-}Fe 2O_3$ ), a Mn..Zn ferrite ( $MnO\text{-}ZnO\text{-}Fe 2O_3$ ), nickel ferrite ( $NiO\text{-}Fe 2O_3$ ), a NiZn ferrite ( $NiO\text{-}ZnO\text{-}Fe 2O_3$ ), Mg ferrite ( $MgO\text{-}Fe 2O_3$ ), the partial carbonization ferrite according to claim 1 which are one or more things chosen from the inside of a Mg-Zn ferrite ( $MgO\text{-}ZnO\text{-}Fe 2O_3$ ), and the thing which consists of a glassy carbon particle.

[Claim 3] Temporary baking of the salts of the oxide containing the quality of a magnetic matter or this matter is carried out by 300-1000 [\*\*] if needed. Or after adding the binding material which can be carbonized and fabricating to a pellet type or tabular, it sets in the reducing atmosphere of 800-1100 [\*\*]. the bottom of existence of the organic compound which can be carbonized after considering as the matter which forms a soft magnetic material -- The manufacture approach of the partial carbonization ferrite characterized by deteriorating the quality of a magnetic matter which glassy carbon is 5 [ 1-] [weight %] Contained, and distributes to homogeneity by carrying out 1-5 [time amount] book baking.

[Claim 4] The manufacture approach of the partial carbonization ferrite according to claim 3 which is that to which a pellet type or the approach of carrying out tabular shaping and calcinating in reducing atmosphere is performed by including a wrap means by the graphite particle in the front face of these moldingses under existence of the organic compound in which said carbonization is possible at the bottom of a reducing atmosphere with said perfect baking.

[Claim 5] The manufacture approach of a partial carbonization ferrite according to claim 3 or 4 that the organic compound in which said carbonization is possible is water-soluble resol resin.

[Claim 6] The manufacture approach of a partial carbonization ferrite according to claim 3 to 5 that the oxide containing said quality of a magnetic matter is what is extracted from the inside of *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne. as a raw material in the dust of a steel mill.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]** This invention relates to the new manufacture approach from the charge of a tail further with the new manufacture approach at the new ingredient list of the ferrite which is the oxide magnetic material with which the floppy disk of the various computers in modern electronic industry etc. came to be globally used for all the equipments of the other telephone or communication link field widely as a basic ingredient.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** The contents of quality by the now of the conventional technique, the manufacture approach, etc. are in the following situation. a ferrite -- as a magnetic material -- electromagnetism -- it is used for the device at Mr. wide range Oshi. That is, since it is generally often used for a precision and small and highly efficient components, the outstanding magnetic property corresponding to an application and the stable quality are searched for. A presentation suitable as a basic material is selected by a stable improvement of the quality, division, and improvement of a magnetic property in the magnetite ( $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$ ) which has the spinel mold crystal structure first. For example, demonstrating each engine performance is performed by making a part or all of Above  $\text{FeO}$  permute by other divalent metal oxides,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MgO}$ , etc.

[0003] The 1st conventional technique is as follows and is the magnetic adjuster with which all are manufactured with the raw material of a high grade, and its manufacture approach. Compared with a metal, electrical resistivity of a ferrite is as high as more than the 7th power [omegam] of 10. so, it is markedly alike, there is little aconiti japoniae tubea current loss, and the engine performance which was excellent as a core ingredient in a high frequency band is demonstrated. The ferrite ingredient for RFs is represented with a  $\text{MnO-ZnO}$  ferrite and a  $\text{NiO-ZnO}$  ferrite. In a ferrite, electric resistance belongs to cube [omegam] extent of 10, and a low category, and, for this reason, the former is aconiti japoniae tubea. Current loss becomes large and 1 [MHZ] is an usable limitation. On the other hand, the latter  $\text{NiO-ZnO}$  ferrite has high electric resistance, and use in the radio frequency band of 100 [MHZ] has taken the lead from 1. Moreover, the  $\text{MnO-ZnO}$  ferrite has realized high resistance in a grain boundary by pressing down growth of a particle in a number [a micron] and making the pore in a grain boundary generate by the approach by minute amount addition of calcium or Si. Thereby, RF loss is reduced and production use of the ferrite of this system is carried out in large quantities for various applications in the present age.

[0004] The 2nd conventional technique is the magnetic material manufactured from the trash of works, and its manufacture approach. That is, a lot of dust has occurred in the steel mill of our country. The yield of the electric furnace dust which the object of the iron slag which an electric furnace maker uses as a raw material containing a part for zinc, such as a surface treated steel sheet for automobiles, increases, and uses zinc and iron as a principal component is large. Resource reuse is performed by the recycling technology which collects zinc from electric furnace dust. Moreover, steel-manufacture dust is a particle and particles, such as a zinc oxide, an iron oxide, and Zn ferrite, are distributing it micro. By

about 1 micron, Zn ferrite crystal grain has not caused the grain growth beyond it. Although impurity atoms, such as calcium, Pb, and Si, recognize 10 [%] extent existence, it may be used as a magnetic adjuster.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In said 1st conventional technique, since, as for the ferrite which is a magnetic adjuster, a suitable grain size is needed besides a high grade as requirements, a colloidal iron hydroxide, a powdered ferric acid ghost, etc. are used. Moreover, although the above-mentioned divalent metal compound is added by the raw material of ferrites other than magnetite, a use raw material must be a high grade, respectively. Therefore, there is a fault that raw material cost is high and a product price also becomes high too much. Next, the formation of raw material detailed and mixing are important processes besides the quality governing of raw material powder. after fabricating a powdered raw material suitably if needed -- ferritization -- the 1st order is calcinated. For acquiring a limitful of the magnetic engine performance, the after [ preparation ] second bake is carried out again, and a grain size number is controlled. Advance of oxidation of Fe atom and the configuration of the spinel mold crystal structure are required for ferritization, and supervisory control of the conditions, such as oxygen tension processing temperature and the processing time, must be carried out to a precision. Precise management for that makes a manufacturing cost high, and has the trouble that a product price also becomes high. Furthermore, since the electromagnetic wave absorption ferrite absorption plate for preventing the electromagnetic wave disorder which serves as a social problem in recent years corresponds to the construction to a large area, and various wavelength on structure, Yoshinari's thickness is needed. Therefore, there is a fault that a cost burden becomes large. And for the magnetic substance of the 1st conventional technique, electric resistance is 10<sup>3</sup> again. Although electric waves of frequencies 3-3000 [MHz], such as HF (short wave), VHF (ultrashort wave), and UHF (ultrahigh frequency), are absorb with [omegam] extent since there are comparatively few eddy currents inside an ingredient, there is a trouble of be unabsorbable, about SHF of 3-300 [GHz] and EHF (microwave; RF) to which operating frequency is high especially recently.

[0006] Since the zinc with which it is included in coincidence so much although the 2nd conventional technique manufactures a magnetic material from the dust of a steel mill as mentioned above must be collected and the purity of a ferrite must be raised, high costs require this recycling technology and there is a trouble of being a big burden at steel-manufacture cost. Moreover, although steel-manufacture dust is a particle and particles, such as a zinc oxide, an iron oxide, and Zn ferrite, are distributing micro, since impurity atoms, such as calcium, Pb, and Si, are recognizing 10 [%] extent existence, when it reproduces as a magnetic adjuster, a dielectric constant is made to fall and there is a fault of having also caused the fall of a mechanical strength, in connection with it.

[0007] This invention sets it as the 1st purpose to also offer the approach of making creation offer of the partial carbonization ferrite suitable for electromagnetic wave absorption as a completely new ingredient, and manufacturing a partial carbonization zinc ferrite at very low cost especially in order to solve the fault of the above-mentioned conventional technique, and a trouble. This invention sets it as the 2nd purpose further to make development offer also of the new approach of carrying out low cost processing of the dust generated in large quantities in use of the oxide which temporary baking to include finished, division, and a steel mill, and making it available as a useful resource for an impurity 10 [%] grades.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, in this invention, the configuration of an object with a new degree and the configuration of the manufacture approach are created. namely, the thing surprising low resistivity is given [ a thing ] for the electrical resistivity of an oxide ferrite which has usually high electrical resistivity below 10<sup>-1</sup> [omegam] -- \*\* -- a new ingredient is developed and it considers as the main point of the means of technical-problem solution. It will be as the following if this is put in another way. The 1st description of this invention is that the oxide powder 95-99 [weight %] which forms the nature soft magnetic material of a ferrite, and glassy carbon 1-5 [weight %] constitute in homogeneity the partial carbonization ferrite of an

organization by which distributed sintering was carried out by sintering this new object by 800-1100 [\*\*]. The 2nd description moreover, the principal component of the quality of a magnetic matter in said nature soft magnetic material of a ferrite Zn ferrite ( $ZnO\text{-}Fe 2O_3$ ), Mn ferrite ( $MnO\text{-}Fe 2O_3$ ), A Mn-Zn ferrite ( $MnO\text{-}ZnO\text{-}Fe 2O_3$ ), nickel ferrite ( $NiO\text{-}Fe 2O_3$ ), It is constituting the partial carbonization ferrite which consists of one or more things chosen from the inside of a NiZn ferrite ( $NiO\text{-}ZnO\text{-}Fe 2O_3$ ), Mg ferrite ( $MgO\text{-}Fe 2O_3$ ), and a Mg-Zn ferrite ( $MgO\text{-}ZnO\text{-}Fe 2O_3$ ), and a glassy carbon particle.

[0009] The 3rd description of this invention carries out temporary baking of the salts of the oxide containing the quality of a magnetic matter, or this matter by 300-1000 [\*\*] if needed. After considering as the matter which forms a soft magnetic material, under existence of the organic compound which can be carbonized Or add the binding material which can be carbonized, and after fabricating to tabular [ which has pellet type / which has the magnitude of 5 [mm] / or 1 [ $\mu m$ ] - 10 [cm] angle - 1 [m] angle ], it sets in the reducing atmosphere of 800-1100 [\*\*]. 5 [ 1- ] [weight %] By carrying out 1-5 [time amount] book baking, glassy carbon is the manufacture approach of the partial carbonization ferrite which is what deteriorates the quality of a magnetic matter which it is contained and is distributed to homogeneity. Moreover, the 4th description is the manufacture approach of a partial carbonization ferrite that the approach of fabricating to a pellet type or tabular and calcinating in reducing atmosphere under existence of the organic compound in which said carbonization is possible is performed to the bottom of a reducing atmosphere with said perfect baking by including a wrap means by the graphite particle in the front face of these moldings. Next, the 5th description is the manufacture approach of a partial carbonization ferrite that the organic compound in which said carbonization is possible is water-soluble resol resin. Furthermore, the 6th description is the manufacture approach of the partial carbonization ferrite which is a thing that the oxide containing said quality of a magnetic matter uses the dust of a steel mill as a raw material, and is extracted from the inside of it.

[0010]

[Embodiment of the Invention] 1) Explain to still more concrete and a detail including an operation of this invention. An impurity 10 [%] grades only by small [ to the grain boundary of a ferrite ] or the glassy carbon particle of 1-5 [%] distributing to homogeneity, if the ferrite formation oxide which temporary baking finished is pelletized by resol resin and actual baking is carried out under reducing atmosphere, when it contains As for the crystal grain of a ferrite, the big ferrite of the reinforcement in which resistivity had below the 10th -one power [megohm] and high conductivity is obtained without grain growth taking place to about 1 microns or more. This ferrite also understood \*\* to which big energy-absorbing happens by the eddy current loss in a high frequency band. The amounts of glassy carbon are 1-5 [%]. It is preferably good at 1-2 [%].

[0011] 2) Although the base of the 1st description of this invention was explained above, the method of making into Zn ferrite, Mn ferrite or a Mn-Zn ferrite, nickel ferrite or a nickel-Zn ferrite, Mg ferrite, or a Mg-Zn ferrite the principal component of the quality of a magnetic matter obtained by end, and manufacturing it to a pellet type or tabular is included in the 2nd and the 3rd description. Furthermore, the manufacture approach of under the manufacture approach of trash playback and Zn ferrite throws in metal zinc, a zinc oxide, etc. all over a fusion furnace, and the method of carrying out uptake of the approach of manufacturing by generating zinc-oxide dust in parallel with iron-oxide dust, the dust generated from an electric furnace, and the dust generated from a converter, and manufacturing it is also included. Furthermore, a perfect reducing atmosphere is acquired by crystallinity being high, covering a pellet type ferrite by the graphite particle also with high thermal conductivity, and calcinating.

[0012] 3) Next, although one of the descriptions is that the organic compound which can be carbonized is water-soluble resol resin, use synthetic high polymers, such as naturally-occurring-polymers compounds, such as a cellulose, a lignin, and petroleum pitch coke, polyester resin, an epoxy resin, and phenol resin, as occasion demands as a compound which carries out micro distribution and can form vitrified car Bonn Bond between ferrite particles. Although these compounds may be added in a powdered form, it adds in the form of a solvent, especially a water solution preferably. For an addition, the 1 to 100 weight section especially 10 to 30 weight section, and the amount of carbon obtained in end are suitable for the improvement in on the strength of a 1 to 5 weight [%] pellet or a plate, and magnetic

improvement to the ferrite 100 weight section.

[0013] 4) Moreover, explain the mechanism of action which obtains a mechanical strength. The temperature of 800 to 1100 [\*\*] is good for obtaining a high mechanical strength. In order to combine and to acquire high conductivity and high magnetism, it is 900 to 1000 [\*\*] desirably, and best performs the second bake on said conditions. By calcinating at such temperature, why a high mechanical strength is obtained can be presumed on logic to be what is depended on glassy carbon association which carried out micro distribution between ferrite particles.

[0014] Furthermore, conductivity increases as conductivity is given and a degree of coalification serves as size by calcinating in 800-1000 [\*\*]. However, since conductivity becomes fixed when it comes to beyond the carbonization 5 [%], it becomes a cost rise. thus, an advanced mechanical strength and electromagnetism -- the time of improvement in a mechanical strength and conductivity of an operation [ the reason a property appears, and ] improving by leaps and bounds, and an electromagnetic wave passing them by firm association of the glassy carbon distributed micro [ 1-5 [%] ] to the ferrite particle and the glassy carbon compound, -- generating of an eddy current -- energy-absorbing -- happening -- electromagnetism -- it is thought that the property improved.

[0015] (Example) conversion and FeO -- 55 weight [%] and ZnO -- 23 weight [%]

CaO+SiO<sub>2</sub>+aluminum 2O<sub>3</sub> the electric furnace dust Weight [ 10 ] [%] contained -- the resol resin water solution of 58 [%] concentration -- 30 weight [%] addition mixing -- carrying out -- the pellet of the diameter of about 5 [mm] -- fabricating -- the bottom of a reducing atmosphere -- 980 [\*\*] -- a part for 60[--] -- it calcinated in between. Carrying out whole-quantity adhesion by magnetic separation, by grinding after cooling, although it was going to remove a part for nonmagnetic, a part for nonmagnetic is inside \*\*\*\*. As for the Plastic solid, most was proved according to the X diffraction that they are Zn ferrite (ZnO-Fe 2O<sub>3</sub>) and an iron-oxide spinel (Fe 3O<sub>4</sub>). It is thought that micro distribution of the glassy carbon is carried out between ferrite particles by electron diffraction. The carbon content in a pellet was the amount of duplexs [%]. The magnetic-substance pellet with conductivity with a high mechanical strength was obtained. Next, electrical resistivity and the relation of the electric-wave absorptivity ability accompanying [ elegance ] it are as shown in Table 1 this invention article and conventionally. Electrical resistivity is as large as 105-103 [omegam], therefore there are few eddy currents, and electromagnetic wave absorptivity ability of elegance is also conventionally small. \*\* which cannot absorb microwave -- on the other hand, this invention article has electrical resistivity as small as below 10-1 [omegam], there is much generating of an eddy current, electromagnetic wave absorptivity ability is also large, and it is shown that microwave is also absorbable. Furthermore, RF absorptivity ability, such as EHF of this invention article, is explained using drawing 1. reflection loss [ as opposed to the plate of this invention article in drawing 1 ] -- microwave; -- it is what displayed in the graph the result of having experimented in the absorptivity ability of a RF, and having taken place, the reflection loss, i.e., absorption, of 1.1 [GHz] big by the way, is shown. The above-mentioned explanation is supported.

[Table 1]

部分炭化フェライトの本発明品と  
従来品：比較例と電気抵抗率等の比較表

	化合物	電気抵抗率 (Ω・m)	電波吸収性能
従来品 1	ZnO・ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 <sup>7</sup>	UHFまで ~300MHz
従来品 2	MnO・ ZnO・ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 <sup>8</sup>	UHFまで 300~ 3000MHz
本発明品 1	ZnO・ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C: 1.6%	10 <sup>-1</sup> 以下	SHF 高周波~ レーダ域(8 GHz以上) 吸収可能
本発明品 2	MnO・ ZnO・ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C: 1.8%	10 <sup>-2</sup> 以下	EHF 高周波吸収 可能: 30~ 300GHz

[0016]

[Effect of the Invention] 1) According to this invention, by fabricating with the organic compound which can carbonize the ferrite dust or the synthetic ferrite dust generated from the ferrite formation oxide with which temporary baking to 10 [%] include finished the impurity as one mode, division, a fusion furnace, an electric furnace, a converter, etc., and carrying out heating baking under a reducing atmosphere, it can change into the electrical conduction magnetic substance, and can consider as a high mechanical strength and the advanced magnetic substance. Therefore, especially when using trash, such as steel-manufacture dust, about 1/of former is the cost of 10, and this invention product becomes possible [ supplying various products, such as an electric-wave absorber, to a commercial scene ]. 2) Moreover, conventionally, in elegance, since the electric-wave absorption absorber of this invention can also absorb the RF of impossible SHF and EHF, it is a so-called freshness size on the engine performance, and also has sufficient progressivity. 3) Since the dust of the steel mill which the one manufacture approach of this invention is discarded in large quantities, throws away, and is troubled by the place is used, a prevention-of-pollution top is also very important invention, and has remarkable effectiveness [ say / that whenever / philanthropy / is very size ].

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPPI are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

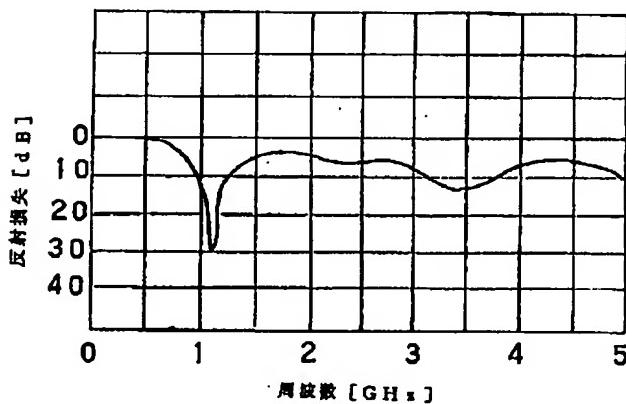
---

**DRAWINGS**

---

**[Drawing 1]**

本発明の磁性材料による高周波吸収性能を表わす図



---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-93719

(P2001-93719A)

(43)公開日 平成13年4月6日(2001.4.6)

(51)Int.Cl'  
H01F 1/34  
C01G 49/00

識別記号

C04B 35/28

P I  
H01F 1/34  
C01G 49/005-A3-1\*(参考)  
N 4 G 002  
A 4 G 018  
B 5 E 040  
K 5 E 041

C04B 35/30

Z

審査請求 未請求 遷求項の数 6 OL (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平11-284880

(22)出願日

平成11年9月20日(1999.9.20)

(71)出願人 583193675

居上 英雄

栃木県塩谷郡高根沢町光陽台2丁目14番14号

(71)出願人 587124073

河本 央

埼玉県鶴ヶ島市大字鶴ヶ丘540-2

(72)発明者 居上 英雄

栃木県塩谷郡高根沢町光陽台2-14-14

(72)発明者 河本 央

埼玉県鶴ヶ島市大字鶴ヶ丘540-2

(74)代理人 100083738

弁理士 田中 貞夫

最終頁に続く

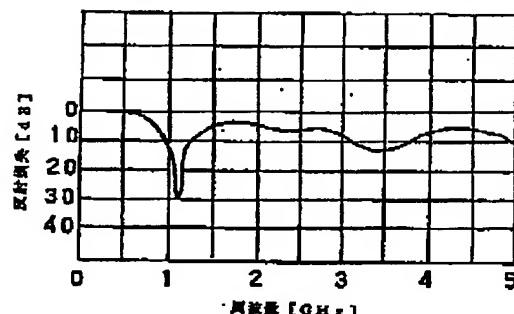
(50)【発明の名称】部分炭化フェライト並びにその製造方法

## (57)【要約】

【課題】 本発明は、従来存在しなかった、超高周波：マイクロ電磁波の吸収体の新規なる開発と、大量に発生して捨て場に困り公害の原因となっている製鋼工場の磁性物質を含むダストを、広く電子産業で用いられる付加価値の高い磁性材料に変換する高度の技術を開発することを目的とする。

【解決手段】 本発明では、種々な純度の、軟磁性体を形成する酸化物粉末を、炭素微粒子を形成する物質と共に、還元雰囲気中で、適温で処理し、該磁性体中にガラス状微粒子カーボンが均一に分散する組織を形成させることにより、新規な半導体と製造方法を開発した。従来存在しなかった新規な電波吸収体等の提供と共に、超安価なる新製品と、公害防止の新手段を提供するものである。

本発明の磁性材料による高周波吸収性能を表わす圖



(2)

特開2001-83719

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 800～1100 [°C] で焼結されることにより、フェライト質軟磁性体を形成している酸化物粉末95～99 [重量%] とガラス状カーボン1～5 [重量%] とが均一に分散焼結された組織を構成していることを特徴とする部分炭化フェライト。

【請求項2】 前記フェライト質軟磁性体を構成する磁性物質の主成分が、Znフェライト ( $ZnO \cdot Fe_2O_3$ )、Mnフェライト ( $MnO \cdot Fe_2O_3$ )、Mn-Znフェライト ( $MnO \cdot ZnO \cdot Fe_2O_3$ )、Niフェライト ( $NiO \cdot Fe_2O_3$ )、NiZnフェライト ( $NiO \cdot ZnO \cdot Fe_2O_3$ )、Mgフェライト ( $MgO \cdot Fe_2O_3$ )、Mg-Znフェライト ( $MgO \cdot ZnO \cdot Fe_2O_3$ ) のうちより選ばれた1以上のものとガラス状カーボン粒子から成るものである請求項1に記載の部分炭化フェライト。

【請求項3】 磁性物質を含む酸化物又は該物質の塩類を、必要に応じて、300～1000 [°C] で仮焼成して、軟磁性体を形成する物質とした後、炭化可能な有機化合物の存在下に、ないしは炭化可能な結合材を添加し、ペレット状又は板状に成形した後、800～1100 [°C] の還元雰囲気中において、1～5 [時間] 本焼成することにより、ガラス状カーボンが1～5 [重量%] 含まれ均一に分散する磁性物質に変質させることを特徴とする部分炭化フェライトの製造方法。

【請求項4】 前記炭化可能な有機化合物の存在下に、ペレット状又は板状成形し還元雰囲気中において焼成する方法が、これらの成形物の表面をグラファイト粒子で覆う手段を含むことにより、前記焼成が完全な還元性雰囲気下に行なわれるものである請求項3に記載の部分炭化フェライトの製造方法。

【請求項5】 前記炭化可能な有機化合物が水溶性レゾール樹脂である請求項3又は4に記載の部分炭化フェライトの製造方法。

【請求項6】 前記磁性物質を含む酸化物が、製鋼工場のダストを原料としそのうちより採取されるものである。請求項3ないし5のいずれかに記載の部分炭化フェライトの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、近代電子産業における、各種コンピュータのフロッピーディスクなど、或いは、電話その他通信分野の全ての機器類に、基幹材料として、世界的に広く用いられるようになった酸化物磁性材料であるフェライトの新規材料並びにその新規な製造方法と、更には、廃棄材料からの新規製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来技術の現今までの品質内容、製造方法等は次の状況である。フェライトは磁性材料として電

2

磁機器に、広範囲多様に利用されている。即ち、一般に精密、小型、高機能の部品によく使用されるため、用途に対応した優れた磁気的性質及び安定した品質が求められている。その品質の安定改善、とりわけ、磁気的性質の改善には、始めにスピネル型結晶構造を持つマグネタイト ( $FeO \cdot Fe_2O_3$ ) を、基本物質として適切な組成が選定される。たとえば、上記  $FeO$  の一部もしくは全部を、他の2価金属酸化物、 $ZnO$ ,  $MnO$ ,  $NiO$ ,  $MgO$  等と置換させることにより、夫々の性質を發揮させることができている。

【0003】 第1の従来技術は、下記のようなものであり、いずれも高純度の原料により、製造される磁気材料とその製造方法である。フェライトは、金属と比べて、電気抵抗率が10の7乗 [ $\Omega m$ ] 以上と高い。それ故、ウズ電流損失が格段に少なく、高周波帯域での磁性材料として優れた性能を発揮する。高周波用フェライト材料は  $MnO \cdot ZnO$  フェライトと  $NiO \cdot ZnO$  フェライトで代表される。前者はフェライトの中では、電気抵抗が10の3乗 [ $\Omega m$ ] 程度と低い部類に属し、このためウズ電流損失が大きくなっている。これに対して後者の  $NiO \cdot ZnO$  フェライトは電気抵抗が高く、1から100 [MHz] の無線周波数帯域での使用が中心となっている。また、 $MnO \cdot ZnO$  フェライトは、CaやSiの微量添加による方法により、粒子の成長を数 [ミクロン] に押さえ、粒界での気孔を生成させることにより、粒界での高抵抗性を実現している。それにより、高周波損失を低減させ、現代では、この系のフェライトが各種用途向けに大量に生産使用されている。

【0004】 第2の従来技術は、工場の廃棄物から製造される磁性材料とその製造方法である。即ち、我国の製鋼工場においては、大量のダストが発生している。電炉メーカーが原料とする鉄スラグは、自動車用の表面処理鋼板等亜鉛分を含む物が増え亜鉛、鉄を主成分とする電炉ダストの発生量は大きくなっている。電炉ダストから亜鉛を回収するリサイクル技術により、資源再利用が行なわれている。また、製鋼ダストは微粒であって、酸化亜鉛、酸化鉄、Znフェライトなどの粒子がミクロに分散している。Znフェライト結晶粒は1ミクロン程度で、それ以上の粒成長は起こしていない。Ca, Pb, Si等の不純物原子が10 [%] 程度存在するが、磁気材料として使用されることがある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 前記第1の従来技術中では、磁気材料であるフェライトは要件として、高純度の他に、適切な粒度も必要とされるので、コロイダル水酸化物や粉末状鉄酸化物などが使用される。また、マグネタイト以外のフェライトの原料には、上記2価金属化合物が添加されるが、それぞれ、使用原料は高純度でなければならない。従って、原料コストが高く、製品価格

(3)

特開2001-93719

3

も高くなり過ぎるという欠点がある。次に原料粉末の成分調整の他に原料微細化や混合も重要な工程である。粉末状原料は必要に応じて適当に成形した後フェライト化への1次焼成される。純度いっぱいの磁気性能を得るには再度調合後2次焼成され結晶粒度が制御される。フェライト化にはFe原子の酸化の進行とスピニル型結晶構造の構成が必要で、酸素分圧処理温度、処理時間等の条件を精密に管理制御されなければならない。そのための精密な管理は製造コストを高くし、製品価格も高くなるという問題点がある。更に、近年社会問題となっている電磁波障害を、防止するための電磁波吸収フェライト吸収板は構造上広い面積への施工と各部波長に対応するため、可成の厚さが必要となる。そのため、コスト負担が大きくなるという欠点がある。かつまた第1の従来技術の磁性体は、電気抵抗が $10^3$  [Ωm]程度で、材料内部の渦電流が比較的小ないので、周波数3~3000 [MHz]のHF(短波)、VHF(超短波)、UHF(極超短波)等の電波は吸収するが、特に最近使用頻度が高くなっている3~300 [GHz]のSHF、EHF(マイクロ波:高周波)については吸収出来ないという問題点がある。

【0006】第2の従来技術は、前記のように、製鋼工場のダストから磁性材料を製造するものであるが、同時に、多量に含まれている亜鉛を回収して、フェライトの純度を上げなければならないので、このリサイクル技術は高い費用がかかり、製鋼コストに大きな負担となっているという問題点がある。また、製鋼ダストは微粒であって、酸化亜鉛、酸化鉄、Znフェライトなどの粒子がミクロに分散しているが、Ca、Pb、Si等の不純物原子が10[%]程度存在しているため、磁性材料として再生すると、誘電率を低下せしめ、それに伴って、機械的強度の低下をも起こしているという欠点がある。

【0007】本発明は、上記従来技術の欠点、問題点を解決するため、全く新規な材料として、電磁波吸収用に適する部分炭化フェライトを創始提供し、かつ、中でも部分炭化亜鉛フェライトを、きわめて低いコストで製造する方法も提供することを、第1の目的とする。本発明は更に、不純物を10[%]程度含む仮焼成の終わった酸化物の利用、とりわけ、製鋼工場において大量に発生しているダストを低成本処理し、かつ、有用資源として利用可能とする新規な方法をも、開発提供することを第2の目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するため、本発明では、次の新規なる物の構成と製造方法の構成を創始するものである。即ち、通常高い電気抵抗率を有する酸化物フェライトの電気抵抗率を $10^{-1}$  [Ωm]以下と、驚くべき低い抵抗率を持たすことにより、斬新な材料を開発し課題解決の手段の骨子とする。これを換言すれば以下の如くである。本発明の第1番目の特徴

4

は、この新規物は800~1100 [℃]で焼結されていることにより、フェライト質軟磁性体を形成している酸化物粉末95~99 [%]とガラス状カーボン1~5 [%]とが均一に分散焼結された組織の部分炭化フェライトを構成していることである。また第2番目の特徴は、前記フェライト質軟磁性体内の磁性物質の主成分が、Znフェライト( $ZnO \cdot Fe_2O_3$ )、Mnフェライト( $MnO \cdot Fe_2O_3$ )、Mn-Znフェライト( $MnO \cdot ZnO \cdot Fe_2O_3$ )、Niフェライト( $NiO \cdot Fe_2O_3$ )、Ni-Znフェライト( $NiO \cdot ZnO \cdot Fe_2O_3$ )、Mgフェライト( $MgO \cdot Fe_2O_3$ )、Mg-Znフェライト( $MgO \cdot ZnO \cdot Fe_2O_3$ )のうちより選ばれた1以上のものとガラス状カーボン粒子から成る部分炭化フェライトを構成することである。

【0009】本発明の第3番目の特徴は、磁性物質を含む酸化物又は該物質の塩類を、必要に応じて、300~1000 [℃]で仮焼成して、軟磁性体を形成する物質とした後、炭化可能な有機化合物の存在下に、ないしは炭化可能な結合材を添加し、1 [ $\mu m$ ]~5 [mm]の大きさを有するペレット状又は10 [cm]角~1 [m]角を有する板状に成形した後、800~1100 [℃]の還元雰囲気中において、1~5 [時間]本焼成することにより、ガラス状カーボンが1~5 [%]含まれ均一に分散する磁性物質に変質させるものである部分炭化フェライトの製造方法である。また第4番目の特徴は、前記炭化可能な有機化合物の存在下に、ペレット状又は板状に成形し還元雰囲気中において焼成する方法が、これらの成形物の表面をグラファイト粒子で覆う手段を含むことにより、前記焼成が完全な還元性雰囲気下に行なわれる部分炭化フェライトの製造方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】1) 本発明の作用を含めて、更に具体的かつ詳細に説明する。不純物を10[%]程度含む場合において、仮焼成の終わったフェライト形成酸化物をレゾール樹脂でペレット化し還元雰囲気下に本焼成するとフェライトの粒界に産出1~5 [%]のガラス状カーボン粒子が均一に分散しているだけで、フェライトの結晶粒は1ミクロン程度以上に粒成長は起こらないで抵抗率が $10^{-1}$ ~ $10^{-2}$  [Ωm]以下と高い導電性を持った強度の大きなフェライトが得られる。このフェライトは高い周波数帯域での渦電流損により大きなエネルギー吸収が起こる事もわかった。ガラス状カーボンの量は1~5 [%]である。好ましくは1~2 [%]である。

2) 本発明の第1番目の特徴の基本は上記

(4)

特開2001-93719

5

に説明したが、終局に得られる磁性物質の主成分を、Znフェライト、Mnフェライト又はMn・Znフェライト、Niフェライト又はNi・Znフェライト、Mgフェライト又はMg・Znフェライトとし、ペレット状又は板状に製造する方法は、第2番目と第3番目の特徴の中に含まれている。更に、廃棄物再生の製造方法中、Znフェライトの製造方法は溶解炉中に、金属亜鉛、酸化亜鉛等を投入し、酸化鉄ダストと共に酸化亜鉛ダストを並行して発生させることにより製造する方法、電気炉から発生するダスト、転炉から発生するダストを捕集して製造する方法も含まれる。更に、ペレット状フェライトを結晶性が高く、熱伝導性も高いグラファイト粒子で覆って、焼成することにより、完全な還元性雰囲気が得られる。

【0012】3) 次に、特徴の1つは、炭化可燃な有機化合物が水溶性レゾール樹脂であることであるが、このほか、フェライト粒子間にミクロ分散してガラス状カーボンボンドを形成出来る化合物としては、セルロース、リグニン、石油ビッチコーカス等の天然高分子化合物、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等の合成高分子化合物を必要により使用する。これらの化合物は粉末の形で添加してもよいが、好ましくは溶剤、特に水溶液の形で添加する。添加量は、フェライト100重量部に対して1から100重量部、特に10から30重量部、終局的に得られるカーボン量は1から5重量[%]ペレット又は板の強度向上、磁性向上に適する。

【0013】4) また、機械的強度を得る作用機構について説明する。高い機械的強度を得るには800から1100[℃]の温度がよい。併せて、高い導電性と磁性を得るために、望ましくは800から1000[℃]で、前記条件で2次焼成を行うのが最良である。このような温度で焼成することにより、高い機械的強度が得られる理由は、フェライト粒子間にミクロ分散したガラス状カーボン結合によるものと、論理上推定することが出来る。

【0014】更に、800から1000[℃]において焼成することにより、導電性が付与され、炭化度が大となるに従い、導電性は増大する。ただし、炭化5[%]

6

以上となると導電性は一定となるので、コスト上昇になる。このように高度な機械的強度と電磁特性があらわれる理由、作用はフェライト粒子とガラス状カーボン化合物に1~5[%]のミクロに分散したガラス状カーボンの強固な結合により、機械的強度の向上と導電率が飛躍的に向上し、電磁波が通過したとき渦電流の発生によりエネルギー吸収が起り、電磁特性が向上したものと思われる。

【0015】(実施例)換算、FeOが55重量

[%]、ZnOが23重量[%]、CaO+SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が10重量[%]含まれる電気炉ダストに58[%]濃度のレゾール樹脂水溶液を30重量[%]添加混合して、約5[mm]径のペレットに成形し、還元性雰囲気下に、980[℃]で80[分]間焼成した。

冷却後粉碎して磁力選鉱により、非磁性分を除去しようとしたが、全量付着して非磁性分はなかつた。成形体はX線回折により大部分がZnフェライト(ZnO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)と酸化鉄スピネル(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)と判明した。

電子線回折によりガラス状カーボンはフェライト粒子間にミクロ分散しているものと思われる。ペレット中のカーボン含有率は2重量[%]であった。機械的強度の高い、導電性のある磁性体ペレットを得た。次に、本発明品と従来品について、電気抵抗率と、それに伴う電波吸収性能の関係は表1の如くであり、従来品は電気抵抗率が10<sup>3</sup>~10<sup>4</sup>[Ωmm]と大きく、従って渦電流が少なく電波吸収性能も小さく、マイクロ波は吸収出来ないが、これに対し、本発明品は電気抵抗率が10<sup>-1</sup>[Ωmm]以下と小さく、渦電流の発生が多く、電波吸収性能も大きく、マイクロ波も吸収出来ることが示されている。

更に、本発明品のEHF等の高周波吸収性能について、図1を用いて説明する。図1は本発明品の板状体に対する反射損失によってマイクロ波：高周波の吸収性能を実験した結果をグラフで表示したもので、1.1[GHz]のところで、大きな反射損失即ち、吸収が起こっていることが示されている。上記説明を裏づけるものである。

【表1】

(5)

特開2001-83719

7

8

部分焼成フェライトの本発明品と  
従来品：比較例と電気抵抗率等の比較表

	化合物	電気抵抗率 (Ω・m)	電波吸収性能
従来品 1	ZnO · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 <sup>7</sup>	UHFまで ~300MHz
従来品 2	MnO · ZnO · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 <sup>7</sup>	UHFまで 300~ 3000MHz
本発明品 1	ZnO · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C : 1.6%	10 <sup>-1</sup> 以下	SHF高周波～ レーダ域(5 GHz以上) 磁盤可能
本発明品 2	MnO · ZnO · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C : 1.8%	10 <sup>-1</sup> 以下	EHF 高周波吸収 可能；30~ 300GHz

## 【0016】

【発明の効果】 1) 本発明によれば、1種様として、不純物を10[%]含む仮焼成の終わったフェライト形成酸化物、とりわけ、溶融炉、電気炉、転炉等から発生するフェライトダスト又は合成フェライトダストを焼成可能な有機化合物と共に成形して還元性雰囲気下に加熱焼成することにより、電導磁性体に変換して、高い機械的強度と高度な磁性体とすることが出来る。従って、特に、製鋼ダストなど廃棄物を利用する場合は、本発明製品は、従来の約1/10のコストで、電波吸収材など、各種製品を市場に供給することが可能となる。

2) また、本発明の電波吸収吸収材は、従来品では不可

能であったSHF、EHFの高周波をも吸収出来るようになるので、性能上、特に新規性大なるものであり、充分な進歩性も有する。

3) 本発明の製造方法1つは、大量に廃棄されて、捨て場に困っている製鋼工場のダストを利用するものであるから、公害防止上も極めて重要な発明であり、社会貢献度が非常に大であるという、顕著な効果を有するものである。

## 【図面の簡単な説明】

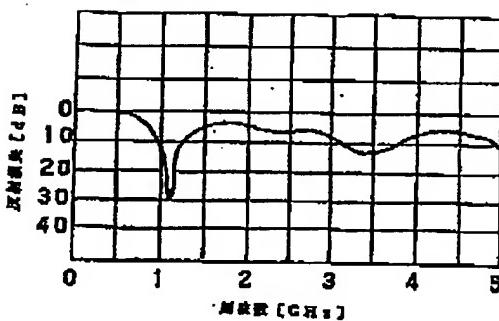
【図1】本発明の磁性材料による高周波吸収性能を表わす図。

(6)

特開2001-93719

[図1]

本発明の微性材料による高周波吸収性能を表わす図



## フロントページの続き

(S1) Int. Cl.	識別記号	F 1	マーク (参考)
C 04 B	35/30	C 04 B	Z
	35/36	35/38	Z
	35/38	35/26	J
H 01 F	1/00	H 01 F	L
			C

F ターム(参考) 4C002 AA06 AA07 AA12 AB01 AC03  
AE02  
4C018 AA07 AA21 AA23 AA25 AA28  
AA31 AA39 AC15 AC16  
5E040 AB03 AB09 BD01 CA13 HB01  
HB03 HB05 HB14 HB15 NN02  
NN18  
SE041 AB01 AB02 AB04 AB19 BD01  
CA08 CA10 HB01 HB03 HB05  
HB15 NN02 NN18